

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden der Alkalimetalle

Hartmann, Hellmut
Nentwich, Theodor
Ströhl, Gerhard

Veröffentlicht in:
Abhandlungen der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 10, 1958,
S.25-34



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

Bestimmung des Sauerstoffs in den Oxyden der Alkalimetalle

Hellmut Hartmann, Theodor Nentwich, Gerhard Ströhl

im Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

Summary: Sodium monoxide of highest purity is prepared by decomposition of a mixture of sodium nitrate and sodium azide under very low pressure (10^{-5} mm Hg).

Oxygen is determined in the compounds Na_2O and Li_2O , respectively, by the action of H_2S upon the corresponding oxides; the amount of H_2O resulting from the reaction is determined by a microanalytical method.

Free-energy-functions and values of the equilibrium constant are calculated for the reaction between oxides of alkalimetals and hydrogensulphide.

Übersicht: Durch Zersetzung von Natriumazid und Natriumnitrat wird im Hochvakuum reinstes Natriumoxyd dargestellt.

Der Sauerstoffgehalt an Na_2O und Li_2O wird durch Umsetzung mit H_2S und mikrogravimetrische Ermittlung des gebildeten Wassers bestimmt.

Die ΔG und $\lg K_p$ -Werte der Umsetzung der Alkalioxyde mit Schwefelwasserstoff werden im Temperaturbereich von 800° bis 2000° K berechnet.

(Eingegangen am 12. Mai 1958)

Einleitung

Die direkte Bestimmung des gebundenen Sauerstoffs an Metall- und Metalloxyden ist ein Gebiet der analytischen Chemie, dem bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Es war üblich, den Sauerstoffgehalt aus der Differenz einer Gesamtanalyse gegen 100% zu ermitteln. Da der berechnete Sauerstoffwert durch die Summe aller Analysenfehler beeinträchtigt wird, ist es nicht möglich, mit Hilfe dieser Methode zuverlässige Werte zu erhalten. Die Größe des dadurch bedingten Fehlers ist vom Atomgewichtsverhältnis Metall/Sauerstoff abhängig. Ist dieses Verhältnis besonders groß, so ist die Auswirkung auf den errechneten Sauerstoffwert sehr ungünstig.

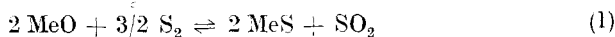
Völlig wertlos ist das indirekte Verfahren in den Fällen, wo der Sauerstoff der einzige Bestandteil von Interesse ist, oder nur in Spuren vorliegt, die bestimmt werden sollen. Als Beispiel sei die Oxydbestimmung an Metallpulvern genannt, die bei der Untersuchung von Sintermetall-Pulvern und Metallkatalysatoren eine wichtige Rolle spielt.

Im hiesigen Institut seit etwa drei Jahren durchgeführte Arbeiten über die Sauerstoffbestimmung an Metallen [1, 2, 3], insbesondere am metallischen Zink, gaben die Anregung, die direkte Sauerstoffbestimmung an Oxyden systematisch zu untersuchen und damit den Anwendungsbereich eines für einen speziellen Zweck entwickelten Verfahrens zu erweitern.

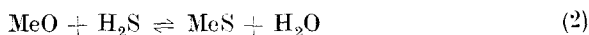
Allgemeine Methoden waren bisher die Reduktion mit Wasserstoff [4, 5] und mit Kohlenstoff bzw. Kohlenoxyd [6], an die sich die Bestimmung des gebildeten Wassers bzw. Kohlendioxyds anschließt. Aus thermodynamischen Gründen

ist es aber nicht möglich, mit Hilfe der beiden Verfahren eine ganze Reihe wichtiger Oxyde zu reduzieren. (Z. B. die der 1., 2. und 3. Hauptgruppe, der 3. und 4. Nebengruppe und teilweise auch die der 4. Hauptgruppe und der 2. und 5. Nebengruppe.) Es kommt hinzu, daß der experimentelle Aufwand recht erheblich ist und Reaktionstemperaturen bis zu 1200°C erforderlich sind. Die Zerstörung der Gefäßmaterialien und die Verdampfung der gebildeten Metalle (z. B. bei der Reduktion des Zink- oder Cadmiumoxydes) können oft große Schwierigkeiten bereiten.

Das Verfahren von *H. v. Wartenberg* [7], weiter entwickelt von *F. T. Eggertsen* und *R. M. Roberts* [8], war daher als ein Fortschritt anzusehen. Das Oxyd wird bei etwa 800°C mit Schwefeldampf umgesetzt und das gebildete Schwefeldioxyd mit Jodlösung titriert. Ähnliche Untersuchungen wurden in jüngster Zeit von *A. K. Babko*, *K. J. Je. Kleiner*, *L. W. Markova* [9] durchgeführt.



An Stelle des Schwefeldampfes wurde bei den vorliegenden Untersuchungen Schwefelwasserstoff verwendet [1, 2, 3], der als Gas einfacher zu handhaben ist und auch bei niedrigeren Temperaturen angewendet werden kann:



Die Anwendung von Schwefelwasserstoff hat außerdem den Vorteil, daß die lästige Schwefelkondensation in den kühleren Teilen der Apparatur unterbleibt. Außerdem ist die Wasserbestimmung günstiger, da es sich bei der Schwefeldioxydbestimmung nicht vermeiden läßt, daß geringe Schwefelmengen in die Vorlage mit der eingestellten Jodlösung gelangen. Es ist weiterhin zu bedenken, daß bei den genannten Reaktionsbedingungen Schwefelmonoxyd entstehen kann, das im Gegensatz zum Schwefeldioxyd aus Jodwasserstoff Jod frei macht und damit die genaue Bestimmung des Sauerstoffgehaltes in Frage stellt.

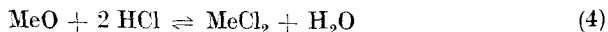
Beiden Verfahren ist die größere „thermodynamische Reichweite“ gemeinsam, die sie gegenüber den anfangs erwähnten besitzen. Im theoretischen Teil wird darüber ausführlich berichtet.

Recht interessant sind zwei Verfahren, die der Vollständigkeit halber kurz erwähnt seien: *H. R. Hoekstra* und *J. Katz* [10] setzen das Oxyd mit Bromtrifluorid bei 75°C um:



Der entwickelte Sauerstoff wird gasvolumetrisch bestimmt. Das vielseitig anwendbare Verfahren erfordert eine sehr umfangreiche Apparatur. Die volumetrische Bestimmung ist überdies nicht genau genug, um Mikro- oder Spurenbestimmungen durchführen zu können.

E. Eberius und *W. Kowalski* [11] setzen das Oxyd mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in wasserfreiem Eisessig um und titrieren das gebildete Wasser nach *K. Fischer* [12]:



Obgleich die thermodynamischen Verhältnisse der Chloridbildung weitaus günstiger sind als bei der Wasserstoffreduktion, ist doch zu berücksichtigen, daß — wie allgemein bei den Lösungsverfahren — die Gefahr einer unvollständigen Löslichkeit besteht, wie die Autoren bereits bei einer ganzen Reihe

von Oxyden feststellen konnten. Das Verfahren wird aber auch dann nicht anwendbar sein, wenn die außer Wasser entstehenden Reaktionsprodukte ebenfalls mit der relativ empfindlichen Fischer-Lösung reagieren können, wie etwa im Falle des Arsentrioxydes und ferner bei Sulfiden und Nitriden.

Abgesehen von einigen Verbesserungen und Erweiterungen wurde daher die Schwefelwasserstoffmethode für die vorliegenden Untersuchungen in der Form beibehalten, in der sie sich bereits bei der Sauerstoffspurenbestimmung an metallischem Zink [1, 2, 3] bewährt hatte.¹⁾

Von besonderem Interesse erschienen zunächst die Oxyde der 1. und 2. Hauptgruppe, an denen bislang aus thermodynamischen Gründen keine Sauerstoffbestimmungen durchgeführt werden konnten.

Vor Beginn der experimentellen Arbeit wurden die thermodynamischen Verhältnisse der betreffenden Reaktionen untersucht und soweit möglich, entsprechende Berechnungen durchgeführt.

Thermodynamik

Die in der Folge verwendeten Symbole sind an den Anfang gestellt.

H = Enthalpie C_p = wahre Molwärme S = Entropie ($p = \text{const.}$)

Für die Reaktionsgrößen:

ΔH_f = Bildungsenthalpie

ΔH = Reaktionsenthalpie

ΔG = Freie Reaktionsenthalpie

ΔC_p = Differenz der Molwärmen

S = Reaktionsentropie

Die Berechnung von ΔG und der $\lg K_p$ -Werte für die Wasserstoffreduktion von Natriumoxyd nach der Gleichung:



erfolgte nach der 2. Ulickschen Näherung [13], also ($C_{p_i} = C_{p_i}^\circ = \text{const.}$).

$$\begin{aligned} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum_i \nu_i C_{p_i} \cdot dT &= \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T a \cdot dT = \\ &= \int_0^T \frac{a}{T^2} (T - \theta) \cdot dT = a \left(\ln \frac{T}{\theta} + \frac{\theta}{T} - 1 \right) \end{aligned}$$

$$\text{und } \lg K_{pT} = - \frac{\Delta H_f^\circ}{4,574 \cdot T} + \frac{\Delta S_f^\circ}{4,574} + \frac{a}{4,574} \left(\ln \frac{T}{\theta} + \frac{\theta}{T} - 1 \right)$$

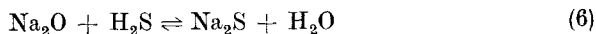
Die nachstehenden Werte zeigen, daß die Wasserstoffreduktion durchaus möglich ist, jedoch erst bei einer Temperatur, die oberhalb des Siedepunktes des Metalles liegt²⁾.

¹⁾ Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung des Oxydgehaltes in salzartigen Nitriden und Carbiden veröffentlichten R. Juza, H. Puff und H. Witt [18] nach Abschluß dieser Arbeit.

²⁾ Die kalorischen Daten sind der Ausgabe 1952 des NATIONAL BUREAU OF STANDARDS entnommen [14].

$$\begin{array}{ccc} \Delta H^\circ & \Delta G_{800} & \lg Kp_{800} \\ 42,86 & 23,91 & -6,5 \end{array}$$

Betrachtet man die Ergebnisse der Berechnung bei Umsetzung mit Schwefelwasserstoff nach:



so stellt man fest, daß die Werte bei der H_2S -Reduktion günstiger liegen.

$$\begin{array}{ccc} \Delta H^\circ & \Delta G_{800} & \lg Kp_{800} \\ -42,78 & -41,42 & 11,4 \end{array}$$

Neben der in Gleichung (6) beschriebenen Reaktion, wurde von *H. Hartmann* und *G. Ströhl* [2, 3] auf die Möglichkeit einer weiteren Umsetzung nach:

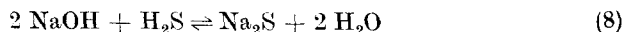


hingewiesen. Dieses hätte eine Störung der Wasserbildung nach (6) bedeutet.

Aus der Änderung der Molzahl resultierte zunächst ein hoher negativer Wert für die Reaktionsentropie. Die Berechnung von ΔG und $\lg Kp$ nach der 1. *Ulich*schen Näherung zeigt, daß die Wasserbildung bevorzugt abläuft. Zum besseren Überblick sind die Werte der Reaktion nach der Gleichung (6), in Klammern beigelegt:

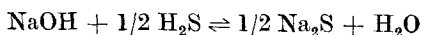
$$\begin{array}{ccc} \Delta H^\circ & \Delta G_{800} & \lg Kp_{800} \\ -42,78 \text{ } (-42,78) & -30,88 \text{ } (-41,42) & 8,45 \text{ } (11,4) \end{array}$$

Zur Klärung der Frage, ob die vermutete Umsetzung zu NaOH überhaupt stattfinden kann, wurden ΔG_{800} und $\lg Kp$ der Gleichung:



ermittelt. Die Berechnung erfolgte unter Bezug auf ein Gramm-Atom Sauerstoff zwischen 800 und 2000° Kelvin:

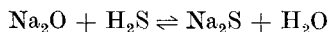
Tabelle 1



ΔH_0	S_0
$\text{Na}_2\text{S} = -89,20 \cdot 1/2 \text{ Kcal}$	$\text{Na}_2\text{S} = 19,8 \cdot 1/2 \text{ Cl}$
$\text{H}_2\text{O} = -57,80$	$\text{H}_2\text{O} = 45,1$
$\text{NaOH} = -101,99$	$\text{NaOH} = 13,8 + 3,4$
$\text{H}_2\text{S} = -4,82$	$\text{H}_2\text{S} = 49,2 \cdot 1/2$
$\Delta H_0 = 0$	$\Delta S_0 = 16,7 - 3,4 = 13,3$
$\Delta G_{800} = -10,64 \text{ Kcal}$	$\text{Cp}_0 = 0 \text{ (1. Näherung)}$
$\Delta G_{1000} = -13,30$	$\lg Kp = 2,9$
$\Delta G_{1200} = -15,96$	$\lg Kp = 2,9$
$\Delta G_{2000} = -26,60$	$\lg Kp = 2,9$

Die Umsetzung des Natriumoxydes mit Schwefelwasserstoff müßte nach der Berechnung mit steigender Temperatur begünstigt werden. Die durchgeführten Untersuchungen ergaben die Richtigkeit der Berechnung.

Kinetik und Ablauf der Reaktion



Außer dem Gleichgewicht der Reaktion spielt die Beschaffenheit des zur Umsetzung verwendeten Natriumoxydes eine Rolle. Insgesamt wurden drei verschiedene Natriumoxydpräparate zur Reaktion gebracht, eine selbst hergestellte Verbindung und zwei technische Oxydpräparate, von denen eines feingemahlen war, während das andere Oxyd in Form kleiner Kugeln vorlag. Die beiden letztgenannten Oxyde mit 98 % Na_2O enthielten an Verunreinigungen 1 % Natriumperoxyd, 0,1 % Natrium-Metall und 0,4 % Natriumcarbonat³⁾.

Das aus Azid und Nitrat hergestellte Oxyd war ein feinverteiltes lockeres Produkt mit großporiger Oberfläche.

Die Geschwindigkeit des Umsatzes ging symbat mit dem Verteilungszustand der Oxydpräparate.

Apparatur

Die Sauerstoffbestimmung erfolgte in der von *H. Hartmann* und *G. Ströhl* [2, 3] entwickelten und im Hinblick auf die besonderen Erfordernisse der Mikro-Sauerstoffbestimmung an Oxyden verbesserten Apparatur. (Einzelheiten s. Diss. *G. Ströhl*, Braunschweig 1957).

Ergebnisse

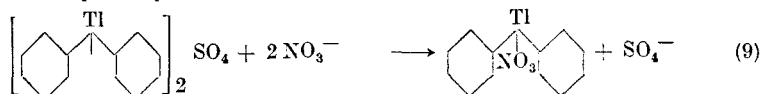
Das in Aluminiumoxydschiffchen⁴⁾ nach *E. Zintl* u. *H. H. v. Baumbach* [15] im Vakuum der Quecksilberdiffusionspumpe hergestellte Na_2O war rein weiß und feinkörnig. Ein Schmelzen wurde nicht festgestellt. Die Ausbeute an Oxyd ist 100%ig in bezug auf die eingesetzte Nitratmenge, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist.

Tabelle 2

Einwage NaNO_3	mg Na_2O	mg Na_2O
mg	berechnet	gefunden
109,6	240,4	239,8
175,0	382,9	382,0
205,6	449,8	449,6

Prüfung auf Verunreinigungen und Analysen

Die Prüfung des erhaltenen Na_2O auf Nitrat erfolgte nach *H. Hartmann* und *G. Habenicht* [16] mit Dicyclohexylthalliumsulfat nach der Gleichung:



und verlief völlig negativ. Zur Kontrolle wurden 0,3 ccm n/100 KNO_3 -Lösung zugesetzt, worauf eine kräftige Fällung von Dicyclohexylthalliumnitrat erhalten wurde.

³⁾ Die technischen Na_2O -Präparate wurden von der Firma Degussa/Rheinfelden freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

⁴⁾ Nickelschiffchen hatten sich nicht bewährt.

80 mg Natriumoxyd wurden in 20 cem eiskalter normaler Schwefelsäure unter Stickstoff-Atmosphäre gelöst und mit $n/100$ KMnO_4 bis zur Rotfärbung versetzt. Dafür wurden benötigt: 0,34 cem KMnO_4 . Die Vergleichslösungen verbrauchten 0,10 cem Kaliumpermanganat. Hieraus berechnet sich eine Menge von 0,09% Natriumperoxyd.

Zur quantitativen Analyse wurde das Natriumoxyd mit Wasserdampf behandelt und in dest. Wasser gelöst. Das Oxyd setzt sich dabei unter Luftausschluß zu NaOH um, welches mit $n/10$ HCl gegen Methylorange als Indikator titriert wurde.

Die in Tabelle 3 angeführten Werte zeigen die völlige Reinheit des dargestellten Natriumoxydes.

Tabelle 3

Einwage g Na_2O	Theoret. Verbr. cem $n/10$ HCl	Tatsächl. Verbr. cem $n/10$ HCl
24,9	8,03	7,95
64,5	20,80	20,85
27,0	8,71	8,70

Die Umsetzung von Natriumoxyd zu Natriumsulfid und Wasser gemäß Gleichung (6) erfolgte quantitativ. Die Tabellen 4, 5 und 6 geben die Werte wieder, die bei den verschiedenen Oxydprodukten erhalten wurden.

Tabelle 4

Na_2O der Firma Degussa, Bezeichnung: „gemahlen“

Reaktionstemperatur: 515°C

Einw. Na_2O mg	Ausw. H_2O mg	% H_2O d. Theorie	Ausw. Na_2S mg	% Na_2S d. Theorie
28,810	7,170	85,7		
44,312	9,530	73,8	57,343	103,0
20,267	6,090	103,2	28,152	107,9
18,320	4,845	91,0	23,296	106,2

Tabelle 5

Na_2O der Firma Degussa, Bezeichnung: „kugelförmig“

Reaktionstemperatur: 515°C

Einw. Na_2O mg	Aus. Na_2O mg	% H_2O d. Theorie	Ausw. Na_2S mg	% Na_2S d. Theorie
12,310	3,262	91,2	15,330	104,0
8,735	2,404	94,7	10,898	104,2
11,240	2,999	91,8	13,836	103,7

Tabelle 6

Na_2O (reinst), durch Zersetzung dargestellt.

Reaktionstemperatur: 515°C

Einw. Na_2O mg	Ausw. H_2O mg	% H_2O d. Theorie	Ausw. Na_2S mg	% Na_2S d. Theorie
7,465	2,914	100,2	9,375	99,7
7,080	2,025	98,8	8,820	99,0
10,220	2,928	98,8	12,050	93,7
4,433	1,230	95,9	5,508	98,7

Die Umsetzung von NaOH, auf gleiche Weise durchgeführt, ergab ebenfalls Na_2S und H_2O . (Gleichung 7) Tabelle 7.

Tabelle 7

Umsetzung von NaOH

Reaktionstemperatur: 450°C

Einw. NaOH	Ausw. H_2O	$\%$ H_2O d. Theorie
mg	mg	
5,758	2,428	93,6
5,400	2,163	89,0

Daraus folgt, daß die Bildung von NaOH bei der Reaktion von Oxyd mit Schwefelwasserstoff intermediär möglich wäre, daß sich das NaOH aber sofort gleichfalls zu Na_2S und H_2O umsetzt.

Verhalten von Lithiumoxyd⁵⁾ und Gleichgewichtsberechnungen der übrigen Alkalioxyde

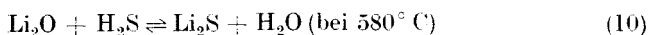
Zur Darstellung von reinstem Lithiumoxyd wurde Lithiumcarbonat p. a. (Merck) verwendet. Das Lithiumcarbonat wurde im Wasserstoffstrom bei 700°C und 200 Torr zwei Stunden lang thermisch zersetzt. Es befand sich in einem Sintertonerschiffchen und schmolz zwischen 610° und 620°C . Bei dieser Temperatur trat bereits die Zersetzung ein. Bei 700°C erfolgte eine deutliche Sublimation des gebildeten Oxydes in den kühleren Teil des Zersetzungsrohres. Nach dem Erkalten der Apparatur wurde der Wasserstoff durch Stickstoff verdrängt, das gebildete Oxyd in einem Achatmörser zerrieben und sofort die Sauerstoffbestimmung durchgeführt. Sämtliche Operationen wurden unter Stickstoff ausgeführt, um die Aufnahme von Wasser und Kohlendioxyd zu vermeiden.

Es wurden mit Li_2O zunächst einige Bestimmungen bei 515°C ausgeführt. Der gefundene Sauerstoffwert beträgt 63 % der Theorie. Bei den folgenden Bestimmungen wurde daher die Reaktionstemperatur auf 580°C erhöht und bereits quantitative Umsetzung erreicht. (Siehe Tabelle 8).

Tabelle 8

Einwg. Li_2O	Auswg. H_2O	$\%$ H_2O d. Theorie	Auswg. Li_2S	$\%$ Li_2S d. Theorie	Temp. $^\circ\text{C}$
mg	mg		mg		
0,609	0,231	63,0	0,819	64,1	515
1,395	0,836	99,5	2,208	102,8 ⁶⁾	580
1,666	1,013	100,9	2,620	102,2 ⁶⁾	580
1,531	0,916	99,1	2,394	101,5 ⁶⁾	580

Die Sulfidwerte bestätigen das Ergebnis und zeigen, daß die Umsetzung, wie erwartet, nach folgender Gleichung abläuft:



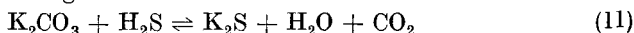
⁵⁾ Die Untersuchungen über Lithiumoxyd wurden von G. Ströhl durchgeführt. (Teil der Doktor-Arbeit G. Ströhl 1957).

⁶⁾ Da ältere Schiffchen benutzt wurden, liegen die Sulfidwerte etwas zu hoch.

Untersuchungen an K_2CO_3 und Rechenanhang

Da reines Kaliumoxyd nur mit großem apparativen Aufwand herzustellen ist, wurden informierende Versuche mit getrocknetem K_2CO_3 p. a. vorgenommen.

Die Reaktionsgleichung lautet:



Die Ergebnisse in Tabelle 9 aufgeführt zeigen, daß auch hier eine Umsetzung nach (11) zu K_2S und H_2O stattgefunden hat.

Tabelle 9

Einw. K_2CO_3	Ausw. H_2O	% H_2O d. Theorie
mg	mg	
17,630	1,950	84,85
22,969	2,418	80,8
38,496	4,150	82,7

Abschließend wurden S , ΔG und $\lg K_p$ für die Umsetzung der Oxyde von Lithium, Kalium, Rubidium und Cäsium mit Schwefelwasserstoff berechnet.

Tabelle 11

Umsetzung: Li_2O

$\Delta G_{800} = -15,27$ Kcal	$\lg K_p = 4,2$
$\Delta G_{1000} = -14,92$	$\lg K_p = 3,3$
$\Delta G_{1200} = -13,67$	$\lg K_p = 2,5$
$\Delta G_{2000} = -13,56$	$\lg K_p = 1,5$

Tabelle 12

Umsetzung: K_2O

$\Delta G_{800} = -67,32$ Kcal	$\lg K_p = 18,4$
$\Delta G_{1000} = -67,51$	$\lg K_p = 14,8$
$\Delta G_{1200} = -67,70$	$\lg K_p = 12,4$
$\Delta G_{2000} = -68,44$	$\lg K_p = 7,5$

Tabelle 13

Umsetzung: Rb_2O

$\Delta G_{800} = -55,47$ Kcal	$\lg K_p = 15,2$
$\Delta G_{1000} = -55,02$	$\lg K_p = 12,0$
$\Delta G_{1200} = -53,87$	$\lg K_p = 9,8$
$\Delta G_{2000} = -52,76$	$\lg K_p = 5,8$

Tabelle 14

Umsetzung: Cs_2O

$\Delta G_{800} = -56,45$ Kcal	$\lg K_p = 15,4$
$\Delta G_{1000} = -56,02$	$\lg K_p = 12,3$
$\Delta G_{1200} = -55,59$	$\lg K_p = 10,1$
$\Delta G_{2000} = -53,86$	$\lg K_p = 5,9$

Nach der guten Übereinstimmung zwischen Versuchsergebnis und Berechnung beim Na_2O darf angenommen werden, daß auch die Umsetzung der übrigen Alkalioxyde mit H_2S möglich ist. Da in der Literatur bisher die Bildungsentropien sowie die Cp-Werte der Alkalioxyde und Alkalisulfide bis auf das Na_2O nicht vorhanden sind, wurden diese nach der Näherungsgleichung von K. K. Kelley [17] ⁷⁾ bestimmt. (Tabelle 10).

ΔG und $\lg K_p$ wurden dann in 1. Ullrichscher Näherung berechnet.

Entropiewerte der Alkalioxyde und Sulfide

Tabelle 10

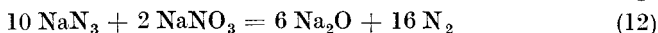
Oxyde	Sulfide
Li = 6,8 Cl	Li = 8,7 Cl
Na = 17,4	Na = 19,8
K = 20,8	K = 22,7
Rb = 26,2	Rb = 28,2
Cs = 29,3	Cs = 31,2

Als Beispiel für die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Versuch sind der experimentell ermittelte und der durch Näherung bestimmte Entropiewert für Na_2O gegenübergestellt.

Exp.-Wert	Näherungswert
17,4 Cl	17,1 Cl

Zusammenfassung

Durch Zersetzung von Natriumazid und Natriumnitrat nach der Gleichung:

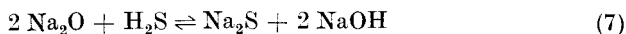


wurde im Hochvakuum reines Natriumoxyd dargestellt.

Mittels der von H. Hartmann und G. Ströhl [2, 3] entwickelten und für die Sauerstoffbestimmung an Oxyden speziell verbesserten Apparatur wird der Sauerstoffgehalt an Na_2O und Li_2O bestimmt.

Das gebildete Wasser wird mikro-gravimetrisch bestimmt.

Thermodynamische Berechnungen und der Versuch zeigen, daß eine Störung der Wasserbildung bei der Umsetzung von Na_2O nach:



nicht eintritt.

Die Umsetzung von Kaliumcarbonat mit Schwefelwasserstoff ist grundsätzlich möglich.

Die bisher noch nicht gemessenen Entropiewerte der Oxyde und Sulfide von Li, K, Rb und Cs werden durch Näherungsrechnung ermittelt [17].

⁷⁾ $S_{298} = 3/2 R_x \cdot \ln A_{Me} + 3/2 R_y \cdot \frac{Cp_{298} - 6x}{6y} \cdot \ln 16 + (x + y) \cdot S_0$ dabei bedeuten: x und y: Atomzahlen des Oxydes bzw. Sulfides z. B. Me_xO_y
 A_{Me} : Atomgewicht des Metalls
 S_0 : Konstante, = - 3,1

In 1. Ulich'scher Näherung werden ΔG und $\lg K_p$ bei der Umsetzung der Alkalioxyde mit Schwefelwasserstoff im Temperaturbereich von 800° bis 2000° Kelvin berechnet.

Literatur

- [1] H. Hartmann, W. Hofmann, K. H. Schulte-Schrepping: Z. Metallk. **43**, 350 (1952).
- [2] H. Hartmann, W. Hofmann, G. Ströhl: Z. Erz-Metall **8**, 18 (1955).
- [3] H. Hartmann, G. Ströhl: Z. analyt. Chem. **144**, 332 (1955).
- [4] E. Nitsche, F. Waibel: Wisse. Veröff. Siemens, **15**, 87 (1936).
- [5] H. W. Worner: J. Inst. Metals **66**, 131 (1940).
- [6] M. Schütze: Z. analyt. Chem. **118**, 241 (1939).
- [7] H. v. Wartenberg: Z. anorg. Chem. **251**, 161 (1943).
- [8] F. T. Eggertsen, R. M. Roberts: Analyt. Chemistry **22**, 924 (1950).
- [9] A. K. Babko, K. J. Je. Kleiner, L. W. Markova: Inst. f. allg. u. anorg. Chem. der Akad. der Wiss. der UdSSR. C. 1957, 14079.
- [10] H. R. Hoekstra, J. Katz: Analyt. Chemistry **25**, 1608 (1953).
- [11] E. Eberius, W. Kowalski: Z. Erz-Metall **7**, 229 (1954).
- [12] K. Fischer: Angew. Chem. **48** (1935).
- [13] Ulich-Jost: Lehrbuch der phys. Chemie 6. u. 7. Auflage, Seite 108, Darmstadt 1954.
- [14] Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties, Circular of the National Bureau of Standards 500 (1952).
- [15] E. Zintl, H. H. v. Baumbach: Z. anorg. Chem. **198**, 83 (1931).
- [16] G. Habenicht: Diplom-Arbeit 1957/T. H. Braunschweig.
- [17] K. K. Kelley: U. S. Dpt. Commerce of Mines Bull. 350 (1932).
- [18] R. Juza, H. Puff und H. Witt: Z. analyt. Chemie **159**, 277 (1958).